KONDENSATIONEN VON DIAZOBENZOLIMID

MIT

CYANIDEN UND CYANESSIGESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER HOHEN

NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

VORGELEGT VON

GEORG WERNER
AUS HEILBRONN A. N.

TÜBINGEN
DRUCK VON H. LAUPP JR
1903.

KONDENSATIONEN VON DIAZOBENZOLIMID

MIT

CYANIDEN UND CYANESSIGESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER HOHEN

NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTAT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

VORGELEGT VON

GEORG WERNER
AUS HEILBRONN A. N.

TÜBINGEN
DRUCK VON H. LAUPP JR
1903.

Von der Fakultät angenommen am 13. Juli 1903.

Meiner lieben Mutter

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547024_0100

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. Otto Dimroth ausgeführt.

Auch an dieser Stelle spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. Otto Dimroth, für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie dem Leiter des hiesigen Institutes, Herrn Prof. Dr. W. Wislicenus, meinen herzlichen Dank aus.

Theoretischer Teil.

Nachdem von O. Dimroth [1]) festgestellt war, dass das Diazobenzolimid sich unter Einwirkung von Natriumäthylat mit Acetessigester zu einem Derivat des 1, 2, 3-Triazol, dem 1-Phenyl-5-methyl-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäureester kondensieren lässt, wurde diese Synthese verallgemeinert.

Die Ester der Malonsäure führten unter Abspaltung von Alkohol zu sauerstoffhaltigen Abkömmlingen des Triazols und zwar zu den 1-Phenyl-5-oxy-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäureestern [2]) nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . N\begin{array}{l}\diagup N \\ \| \\ \diagdown N\end{array} + CO_2R . CH_2 . CO_2R =$$

$$C_6H_5 . N\begin{array}{l}\diagup N{=}{=}{=}N \\ \diagdown C(OH) : \dot{C} . CO_2R\end{array} + R . OH$$

Auch liessen sich Essigester und Propionsäureester mit Diazobenzolimid kondensieren, woraus hervorging, dass die zweite negative Gruppe zur Kondensationsfähigkeit gar nicht nötig ist.

Ganz analog, wie die drei genannten Ester, reagierte auch Phenylessigester mit Diazobenzolimid; es entstand das 1, 4-Diphenyl-5-oxy-1, 2, 3-triazol:

$$C_6H_5 . N\begin{array}{l}\diagup N \\ \| \\ \diagdown N\end{array} + C_6H_5 . CH_2 . C_2OR =$$

$$C_6H_5 . N\begin{array}{l}\diagup N{=}{=}{=}N \\ \diagdown C(OH) : \dot{C} . C_6H_5\end{array} + R . OH.$$

Es erschien nun auch von Interesse, die Kondensationsfähigkeit des Diazobenzolimids mit einigen Cyaniden und mit Cyanessigester zu untersuchen.

Mit Benzylcyanid erhielt ich eine Verbindung von der Formel $C_{14}H_{12}N_4$. Es hatten sich also gleiche Moleküle Diozolbenzolimid und Benzylcyanid addiert.

1) Ber. 35,1029.
2) Ber. 35,4041.

Nach Analogie der Kondensationen mit Malonsäureester und Phenylessigester war zu erwarten, dass die CH_2-Gruppe an das 3. Stickstoffatom tritt.

Es waren somit 2 Formeln möglich für das Kondensationsprodukt:

$$\text{I. } C_6H_5 . N \begin{array}{l} \diagup N \text{===} N \\ \diagdown C(:NH) . \dot{C}H . C_6H_5 \end{array}$$

$$\text{II. } C_6H_5 . N \begin{array}{l} \diagup N \text{===} N \\ \diagdown C(.NH_2){:}\dot{C} . C_6H_5 \end{array}$$

Durch sein Verhalten gegen Benzaldehyd und gegen salpetrige Säure wurde der Körper als primäres Amin charakterisiert.

Die Stellung der Amino- und Phenylgruppe durch Spaltungsreaktionen zu belegen, war nicht möglich. Die Angehörigkeit des Körpers zur Triazolreihe wies ich nach durch Ueberführung desselben in Diphenylchlortriazol, dessen Konstitution bereits bekannt ist. Dasselbe wurde von E. Letsche aus dem Kondensationsprodukt von Diazobenzolimid mit Phenylessigester, dem 1, 4-Diphenyl-5-oxy-1, 2, 3-triazol, erhalten.

Es ist 1, 4-Diphenil-5-chlor-1, 2, 3-triazol,

$$C_6H_5 . N \begin{array}{l} \diagup N \text{===} N \\ \diagdown C(.Cl) : \dot{C} . C_6H_5. \end{array}$$

Dadurch war die Konstitution des Kondensationsproduktes bewiesen. Es ist also 1, 4-Diphenyl-5-amino-1, 2, 3-triazol,

$$C_6H_5 . N \begin{array}{l} \diagup N \text{===} N \\ \diagdown C(.NH_2) : \dot{C} . C_6H_5. \end{array}$$

Auch mit Methylcyanid reagierte das Diazobenzolimid, doch konnten nur geringe Mengen des Kondensationsproduktes isoliert werden, so dass von einer näheren Untersuchung des erhaltenen Körpers abgesehen werden musste.

Malonitril verhält sich bei der Kondensation mit Diazobenzolimid ganz analog dem Benzylcyanid, es entsteht ebenfalls ein Additionsprodukt gleicher Moleküle der Komponenten. Der entstandene Körper besitzt die Formel: $C_9H_7N_5$. Er lässt sich mit alkoholischem Kali nicht verseifen. Seine nähere Untersuchung steht noch aus.

Für Cyanessigester waren zwei Kondensationsmöglichkeiten anzunehmen. Entweder hätte er analog dem Malonsäureester reagieren können und hätte dann unter Abspaltung von Alkohol zu einem 1-Phenyl-4-cyan-5-oxy-1, 2, 3-triazol geführt von der Formel:

$$C_6H_5 . N \begin{matrix} \diagup N = = N \\ \diagdown C(.OH) : \dot{C} . CN. \end{matrix}$$

Oder er hätte analog dem Benzylcyanid reagiert und ein Additionsprodukt geliefert.

Letzteres war auch tatsächlich der Fall, es entstand durch Addition gleicher Moleküle aus dem Aethylester der Cyanessigsäure ein Körper von der Formel: $C_{11}H_{12}N_4O_2$, und aus dem Methylester ein solcher von der Formel: $C_{10}H_{10}N_4O_2$.

Es hat also im vorliegenden Falle nicht, wie beim Malonsäureester u. a., die Carboxylgruppe, sondern die Cyangruppe reagiert.

Die erhaltenen Kondensationsprodukte erwiesen sich als Ester durch ihre Verseifbarkeit mit alkoholischem Kali.

Bei der unter Kühlung vorgenommenen Kondensation von Diazobenzolimid mit Cyanessigester wird auf Zugabe von Wasser das Kondensationsprodukt vollständig ausgeschieden.

Als ich eine Kondensation ohne Kühlung vornahm, erhielt ich nach dem Ausfällen des oben erwähnten Kondensationsproduktes aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure einen zweiten Körper.

Derselbe hatte laut Analyse dieselbe molekulare Zusammensetzung und zeigt einen niedereren Schmelzpunkt als das ursprüngliche Kondensationsprodukt. Verseifen liess sich dieser zweite Körper nicht.

Die Beobachtung, dass der eine Körper in verdünnter Natronlauge und in Sodalösung unlöslich ist, der andere sich darin auflöst, legte die Vermutung nahe, dass hier ein Desmotropiefall vorliegt. In diesem Falle müssten sich die beiden Körper gegenseitig umlagern lassen.

Es wurden nun nachstehende Versuche angestellt.

Umlagerungen.

Durch Kochen des ursprünglichen Kondensationsproduktes des Aethylesters mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung findet eine quantitative Umlagerung statt.

Das Kondensationsprodukt des Methylesters wird bei dieser Behandlung nur teilweise umgelagert. Eine vollständige Umlagerung tritt bei beiden Estern ein durch Erhitzen derselben mit Alkohol

im geschlossenen Rohre auf 160—180°. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt werden die beiden Ester nur teilweise umgelagert, der Methylester in sehr geringen Mengen. Eine weitere vollständige Umlagerung erleiden die beiden Ester bei dem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

Ein interessantes Verhalten zeigt das Umlagerungsprodukt des Methylesters im Schmelzrohr. Es wird nach dem Schmelzen wieder fest und schmilzt zum zweitenmale bei der Schmelzpunktstemperatur des ursprünglichen Kondensationsproduktes des Methylesters. Die nähere Untersuchung ergab, dass das Umlagerungsprodukt des Methylester durch Schmelzen unter teilweiser Zersetzung wieder in den ursprünglichen Ester verwandelt wird.

Ein mit dem Umlagerungsprodukt des Aethylesters angestellter Schmelzversuch ergab nur eine teilweise Umlagerung in den ursprünglichen Aethylester. Der Grund dieser letzteren unvollständigen Umlagerung dürfte wohl in der kleinen Schmelzpunktsdifferenz des Umlagerungsproduktes und des ursprünglichen Esters zu suchen sein.

Es lassen sich also die Kondensationsprodukte der beiden Ester der Cyanessigsäure nach folgenden Methoden umlagern:

1) Kochen mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung.
2) Erhitzen mit Alkohol im geschlossenen Rohre.
3) Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.
4) Schmelzen.

Andererseits werden die Umlagerungsprodukte wieder in die ursprünglichen Ester verwandelt durch Schmelzen.

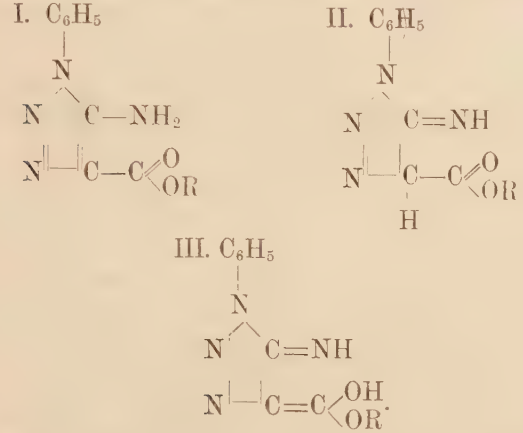
Die ursprünglichen Ester sind in verdünnter Natronlauge und in Sodalösung unlöslich, die Umlagerungsprodukte dagegen sind in diesen Lösungsmitteln löslich. Aus allen diesen Tatsachen geht hervor, dass hier desmotrope[1]) Formen der Kondensationsprodukte vorliegen, die sich wie Keto- und Enolform verhalten.

Nachdem im Diphenylaminotriazol für die NH_2-Gruppe die 5-Stellung nachgewiesen war, konnte im Kondensationsprodukt des Cyanessigester durch Analogieschluss für die Aminogruppe ebenfalls die 5-Stellung angenommen werden. Ebenso konnte nach den von O. Dimroth[2]) angestellten Untersuchungen für die Carboxylgruppe mit Sicherheit die 4-Stellung angenommen werden.

1) Knorr: Ann. 303, 133.
2) Ber. 35, 4045.

Konstitution.

Es konnten nun folgende Formeln in Betracht kommen:



Nachdem der Cyanessigester sich analog dem Benzylcyanid an das Diazobenzolimid anlagert, so wäre auch eine analoge Lagerung der einzelnen Atome im Molekül und somit das Vorhandensein einer NH_2-Gruppe zu erwarten gewesen. Jedoch bewies das Verhalten der Kondensationsprodukte der Cyanessigester gegen Benzaldehyd und gegen salpetrige Säure, dass sie keine NH_2-Gruppe enthalten.

Die durch Verseifen der ursprünglichen Kondensationsprodukte entstandene Säure spaltet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab. Der entstandene Körper wurde durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure einerseits und durch Bildung einer Acetylverbindung andererseits als sekundäres Amin charakterisiert. Somit ist die Formel I sehr unwahrscheinlich.

Sehr wichtig für die weitere Konstitutionsbestimmung ist die Tatsache, dass das ursprüngliche Kondensationsprodukt sich verseifen lässt, das Umlagerungsprodukt dagegen nicht. Somit ist für das ursprüngliche Kondensationsprodukt Formel II wahrscheinlich.

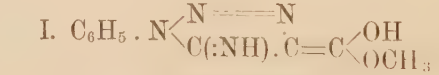
Die Umlagerungsprodukte sind relativ starke Säuren. Sie lassen sich mit Phenolphtaleïn als Indikator glatt austitrieren.

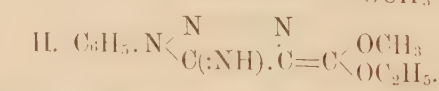
Ich prüfte nun zunächst auf Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe durch Behandlung der beiden Formen des Aethylester nach dem von W. Wislicenus[1]) angegebenen Verfahren mit Phenylcyanat. Der ursprüngliche Ester blieb unverändert, das Umlagerungsprodukt aber kondensierte sich mit Phenylcyanat. Allerdings kondensierte sich auch die für Phenyliminotriazol anzusehende Ver-

1) Ann. 291, 198.

bindung mit Phenylcyanat. Doch wurde dieses Kondensationsprodukt des Phenyliminotriazol, in welch letzterem nur die NH-Gruppe mit Phenylcyanat reagieren konnte, durch Kochen mit Wasser nicht verändert, während das Kondensationsprodukt des umgelagerten Aethylester durch Kochen mit Wasser sofort gespalten wurde. Einen sichereren Beweis für das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe erhielt ich durch Behandlung der beiden Formen des Aethylester mit Jodmethyl in Natriumäthylatlösung. Der ursprüngliche Ester blieb unverändert, dagegen trat in das Umlagerungsprodukt eine Methylgruppe ein. Der entstandene Körper ist unlöslich in verdünnter Natronlauge und in Sodalösung. Ich erhielt denselben Körper auch durch Aethylierung des umgelagerten Methylester.

Nun war es aber immerhin noch fraglich, ob die Methylgruppe wirklich an dem Sauerstoff der in 4-Stellung angenommenen freien Hydroylgruppe sitzt. Denn es wäre ebensogut möglich gewesen, dass das Jodmethyl mit der NH-Gruppe reagiert hätte und also die Methylgruppe an den Stickstoff in 5-Stellung getreten wäre. Jedoch erfolgte bei der Verseifung des Methylierungsproduktes des umgelagerten Aethylester die Abspaltung der Aethylgruppe und das erhaltene Verseifungsprodukt erwies sich als identisch mit dem Umlagerungsprodukt (I) des ursprünglichen Methylester, hatte also zum Unterschied vom Methylierungsprodukt (II) wieder saure Eigenschaften.





Hiedurch war mit Bestimmtheit festgestellt, dass die Aethyl- und die Methylgruppe je unter Sauerstoffbindung an demselben Kohlenstoff sitzen und war somit für den ursprünglichen Ester die fragliche Formel II und für sein Umlagerungsprodukt die Formel III als die richtige bewiesen.

Essigsäureanhydrid konnte nicht zur Unterscheidung der beiden Formen, d. h. zum Nachweis einer Hydroxylgruppe, dienen, da bei der Behandlung der beiden Formen mit diesem Reagens dasselbe Acetat resultierte.

W. Wislicenus[1]) weist bei der Beschreibung der beiden Formylphenylessigester ebenfalls darauf hin, dass die Bildung eines

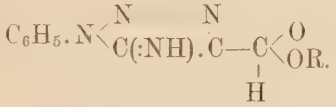
1) Ann. 291, 190.

Acetates durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht den geringsten Beweis für die Konstitution des Ausgangsproduktes liefert.

Es wäre bei obiger Behandlung der beiden Formen auch möglich gewesen, dass die Imino-Gruppe mit dem Essigsäureanhydrid reagiert hätte, doch spricht dagegen die leichte Verseifbarkeit der erhaltenen Acetylverbindung mit Sodalösung.

Dass der ursprüngliche Ester wirklich bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid umgelagert wird und die Umlagerung nicht etwa bei der Verseifung des Acetates durch das Kochen mit Sodalösung erfolgt, geht daraus hervor, dass der ursprüngliche Ester selbst durch längeres Kochen mit Sodalösung keine Veränderung erleidet, also völlig ungelöst bleibt, während bei der Verseifung des Acetates sofort eine klare Lösung entsteht, welche beim Ansäuern mit Salzsäure das Umlagerungsprodukt des Aethylester ausscheidet.

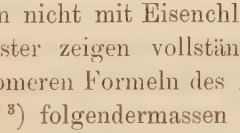
Nach diesen Ausführungen ist erwiesen, dass die beiden Formen des Cyanessigesterkondensationsproduktes wirklich Keto- und Enolform sind. Die Ketoform ist 1-Phenyl-5-imino-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäureester:



Die Enolform, welche in ihren Eigenschaften mit den von Claisen[1]) als Oxymethylenverbindungen bezeichneten Körpern verglichen werden kann, ist 1-Phenyl-5-imino-4dioxymethylen-1, 2, 3-triazolmonoalkylester:

Die charakteristische Eisenchloridreaktion zeigt die Enolform der beiden Ester nicht. Doch ist dies keine abnorme Erscheinung, da viele Enol-Verbindungen nicht mit Eisenchlorid reagieren[2]).

Die letztgenannten Ester zeigen vollständige Aehnlichkeit in den Formeln mit den tautomeren Formeln des Malonsäureester, dessen Natriumsalz zuerst Nef[3]) folgendermassen formulierte:



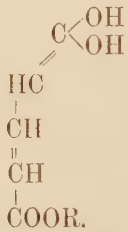
1) Ann. 281, 310.

2) W. Wislicenus, Chem. Vortr. II. 3) Ann. 266, 68.

während dem freien Malonsäureester wohl sicher die Konstitution

COOR
|
CH_2
|
COOR zukommt.

Ausserdem zeigen sie dieselbe Aehnlichkeit mit dem Glutakonsäureester, für welchen jetzt ebenfalls folgende Formel höchst wahrscheinlich ist:



Freilich besteht insofern ein durchgreifender Unterschied zwischen diesen Verbindungen und den von mir erhaltenen, als nur bei den letzteren die beiden tautomeren Formen wirklich in Substanz isoliert werden konnten. Und zudem lagern sich diese nur mit einer gewissen Trägheit gegenseitig um, während beim Malonsäureester und Glutakonsäureester offenbar diese Verschiebung des Wasserstoffatomes mit der grössten Leichtigkeit stattfindet.

Auch im Verhältnis zu anderen tautomeren Verbindungen, bei denen die Isolierung der beiden möglichen Formen gelungen ist, z. B. Mesityloxydoxaläther[1]), Dibenzoylbernsteinsäureester[2]), Formylphenylessigester[3]), Tribenzoylmethan[4]) u. a., erfolgt bei dem neuen Desmotropiefall die Umlagerung nur relativ schwer. Bei den erwähnten Verbindungen genügt meist schon Lösen in organischen Lösungsmitteln oder Umkrystallisieren aus denselben zur Umlagerung, in allen Fällen aber bedingt Natriumäthylat in alkoholischer Lösung eine momentane Umlagerung der Keto- in die Enolform. Bei den von mir hergestellten Körpern dagegen genügt Kochen mit organischen Lösungsmitteln noch nicht, sondern es ist eine hohe Temperatur erforderlich, um die Umlagerung zu bewirken. Auch Natriumalkoholat bewirkt nur recht langsam den Uebergang von Keto- in Enolform. Sie sind somit die beständigsten der bis jetzt aufgefundenen desmotropen Körper.

1) Claisen, Ann. 291, 39.
2) Knorr, Ann. 293, 70.
3) W. Wislicenus, Ber. 28, 767.
4) Claisen.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Diazobenzolimid mit Benzylcyanid.

Eine Mischung von 47,6 g Diazobenzolimid und 46,8 g Benzylcyanid wird in eine Lösung von 9,2 g Natrium in 240 ccm absolutem Alkohol eingetragen. Es tritt sofort Erwärmung ein, welche durch Eintauchen des Gefässes in Wasser gemildert wird. Das Reaktionsprodukt scheidet sich aus der noch warmen Flüssigkeit in schönen Krystallen aus, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 66 g, also 70 % der Theorie.

Analyse: 0,1656 g Substanz: 0,4315 g CO_2, 0,0763 g H_2O.
0,1532 g „ 32,4 ccm N (15°, 729 mm)

$C_{14}H_{12}N_4$.

Ber. C 71,2 — H 5,1 — N 23,7. Gef. C 71,1 — H 5,1 — N 23,7.

Das 1,4-Diphenyl-5-amino-1, 2, 3-triazol, C_6H_5 (N_3C_2) (C_6H_5) NH_2, bildet weisse blättrige Krystalle, welche bei 169° schmelzen. Es löst sich reichlich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, schwieriger in der Kälte. In Aether und Ligroin ist es unlöslich. Als schwache Base löst sich die Verbindung in konz. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Chlorhydrat, $C_6H_5(N_3C_2)(C_6H_5) . NH_2 . HCl$.

Die Base wird durch kurzes Aufkochen mit konz. Salzsäure (etwa 10 Teile) gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in weissen Kryställchen aus, welche im Exsikkator über Natronkalk getrocknet werden.

Das Salz löst sich in Alkohol und in verdünnter Salzsäure. Schmelzpunkt: 145°.

Analyse: 0,1515 g Substanz: 27,8 ccm N (20°, 742 mm)
0,1954 g „ : 0,1027 g AgCl.

$C_{14}H_{13}N_4Cl$.

Ber. N 20,5 — Cl 13,0. Gef. N. 20,4 — Cl 13,0.

Die Acetylverbindung, $C_6H_5(N_3C_2)(NH.COCH_3)C_6H_5$, wird dargestellt durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid, wodurch klare Lösung entsteht. Nach dem Erkalten krystallisiert der Körper nach Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrid durch Wasser aus. Er wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt und bildet weisse prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 172° liegt.

Analyse: 0,1491 g Substanz: 0,3774 g CO_2, 0,0677 g H_2O.

$C_{16}H_{14}ON_4$.

Ber. C 69,0 — H 5,0. Gef. C 69,0 — H 5,0.

Benzalverbindung, $C_6H_5(N_3C_2)(C_6H_5).N.CH.C_6H_5$.

Die Base wird mit einer äquimolekularen Menge Benzaldehyd $^3/_4$ Stunden lang im Oelbade auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist eine gelbe Schmelze, welche nach dem Erkalten erstarrt. Sie krystallisiert aus Benzol in kleinen gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 175°.

Analyse: 0,1731 g Substanz: 0,4945 g CO_2, 0,0794 g H_2O.
0,1486 g „ : 22,5 ccm N (12°, 734 mm.

$C_{21}H_{16}N_4$.

Ber. C 77,7 — H 5,0 — N 17,3. Gef. C 77,8 — H 5,0 — N 17,3.

1,4-Diphenyl-5-chlor-1,2,3-triazol, $C_6H_5(N_3C_2)(C_6H_5).Cl$.

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 4,6 g 1,4-Diphenyl-5-amino-1,2,3triazol in 30%iger Salzsäure wird allmählich unter ständiger Eiskühlung mit einer wässerigen Lösung von 1,4 g Natriumnitrit versetzt. Die entstandene gelbe Diazolösung wird nun in eine Lösung von 2 g Kupferchlorür in konz. Salzsäure eingegossen, wobei sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung gelblichweisse Krystalle ausscheiden. Die Flüssigkeit wird mit etwas Wasser verdünnt und zur völligen Ausscheidung des Reaktionsproduktes 1 Tag stehen gelassen. Dann werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Analyse: 0,1578 g Substanz: 0,3802 g CO_2, 0,0587 g H_2O
0,1488 g „ : 22 ccm N (15°, 728 mm)
0,1724 g „ : 0,0980 g AgCl.

$C_{14}H_{10}N_3Cl$.

Ber. C 65,7 — H 3,9 — N 16,5 — Cl 13,9.
Gef. C 65,7 — H 4,1 — N 16,5 — Cl 14,0.

Das 1,4-Diphenyl-5-chlor-1,2,3-triazol bildet gelblichweisse,

blättrige Krystalle, welche bei 137° schmelzen. Es ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, Benzol und Ligroin. Ferner löst es sich in konz. Salzsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Versuche, aus dem Diphenylchlortriazol das Cl-Atom abzuspalten und durch ein H-Atom zu ersetzen.

I. 1 g Diphenylchlortriazol wird mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und 0,1 g amorphen Phosphor 3 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, eine Flüssigkeit, wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und die nun getrübte Flüssigkeit ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine bräunliche ölartige Flüssigkeit, welche durch die Chlorkalkreaktion als Anilin identifiziert wird.

II. 2.5 g Diphenylchlortriazol werden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler in absolutem Alkohol gelöst und der Lösung 0,7 g Natrium in zwei Portionen zugefügt. Es tritt lebhafte Ammoniakentwicklung ein, während ein Teil des Triazols unverändert bleibt.

Es hatten also diese beiden Versuche negativen Erfolg, da in beiden Fällen völlige Ringspaltung stattfand.

Spaltungsversuche des 1,4-Diphenyl-5-amino-1, 2, 3-triazol.

I. 5 g Diphenylaminotriazol werden mit 30 ccm konz. Salzsäure 12 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt. Es entsteht eine braun gefärbte Flüssigkeit, in der sich abgeschiedene Kohle befindet. Die mit Wasser verdünnte und mit Natronlauge alkalisch gemachte Flüssigkeit wird einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Das Destillat wird angesäuert und dann eingedampft. In dem Verdampfungsrückstand werden Anilin und Ammoniak nachgewiesen.

II. Eine Lösung von 5 g Diphenylaminotriazol in absolutem Alkohol wird auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und in dieselbe werden 5 g Natrium in kleinen Portionen eingetragen, worauf starke Ammoniakentwicklung eintritt unter gleichzeitiger Braunfärbung der Flüssigkeit. Diese wird nun mit Wasserdampf destilliert. Das milchigweisse Destillat besitzt starken Isonitrilgeruch. Es wird ausgeäthert, der Aether verdampft und zurück bleibt Anilin.

Es wird also bei beiden Versuchen der Triazolring gesprengt, doch können nur Ammoniak, Anilin und Phenylisonitril nachgewiesen werden.

Kondensation von Diazobenzolimid mit Methylcyanid.

11,9 g Diazobenzolimid und 4,1 g Methylcyanid werden mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 60 ccm absolutem Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es tritt keine Reaktion ein. Daher wird mit festem Natriumäthylat kondensiert:

11,9 g Diazobenzolimid, 4,1 g Methylcyanid und 6.8 g Natriumäthylat werden, da bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion eintritt, 5 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr erhitzt. Nach dem Erkalten wird die entstandene schwarze Schmiere mit etwa 300 g Wasser in einen Scheidetrichter gespült, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Durch den Aether wird ein grosser Teil der Schmiere gelöst. die salzsaure Flüssigkeit wird heller. Letztere wird nun von dem Aetherauszug getrennt und zur völligen Entfärbung mit Tierkohle gekocht. Durch Neutralisieren mit Natronlauge wird das Reaktionsprodukt ausgeschieden. Es wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 0,2 g.

Der Körper stellt weisse spiessförmige Krystalle dar vom Schmelzpunkt 174°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und in heissem Wasser, unlöslich in Aether. Ferner löslich in verdünnter Salzsäure.

Da bei der beschriebenen Arbeitsmethode sich das Kondensationsprodukt grösstenteils wieder zersetzt und nur eine geringe Menge isoliert werden kann, so wurden noch ein Kondensationsversuch unter Zusatz von absolutem Aether und ein solcher unter Benzolzusatz gemacht, um die Temperatur herabzusetzen. Doch trat bei beiden Versuchen, selbst nach achtstündigem Kochen, keine Reaktion ein.

Kondensation von Diazobenzolimid mit Malonitril [1]).

5,95 g Diazobenzolimid und 3,3 g Malonitril werden einer Lösung von 1,2 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol zugesetzt und der Kolben sofort durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt [2]).

1) Das Malonitril wurde nach der in Amer. XVIII, 726 angegebenen Vorschrift hergestellt; doch wurden nicht, wie dort angegeben, 70%, sondern 23% der Theorie als Ausbeute erhalten.

2) Wird nicht gekühlt, so entsteht ein bei über 300° unter Zersetzung schmelzender Körper von derselben Zusammensetzung.

Die Reaktion tritt beinahe momentan ein. Nach dem Erkalten wird mit etwa 400 ccm Wasser verdünnt, wodurch hellbraune klumpige Massen sich ausscheiden. Nach mehrstündigem Stehen haben sich in der überstehenden Flüssigkeit zahlreiche weisse Kryställchen abgeschieden. Nun wird alles zusammen abgesaugt; die klumpigen Massen sind fest und lassen sich leicht pulvern. Die Ausbeute beträgt 6,5 g also 70% der Theorie.

Aus Ligroin krystallisiert die Substanz in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 96°.

Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, Aether und Wasser.

Analyse: 0,1455 g Substanz: 0,3097 g CO_2, 0,0520 g H_2O
0,0865 g „ 28,4 ccm N (19°, 742 mm)

$C_9H_7N_5$.

Ber. C 58,4 — H 3,8 — N 37,8 Gef. C 58,0 — H 3,9 — N 36,8.

Verseifungsversuch des Kondensationsproduktes von Diazobenzolimid mit Malonitril.

Eine alkoholische Lösung von 1 g des Kondensationsproduktes wird mit etwas mehr als 1 Molekül alkoholischen Kali auf dem Wasserbade 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Gleich beim Zufügen der Kaliumhydroxydlösung trübt sich die klare Lösung und allmälich scheidet sich ein Niederschlag ab, welcher nach dem Absaugen durch Schmelzpunkt und sein Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel als unverändertes Ausgangsmaterial identifiziert wird.

Kondensation von Diazobenzolimid mit cyanessigsaurem Aethyl.

29,75 g Diazobenzolimid und 28,25 g cyanessigsaures Aethyl werden mit einer Lösung von 5,8 g Natrium in 150 ccm absolutem Alkohol kondensiert unter Kühlung mit Wasser. Die Reaktion tritt nach etwa 10 Minuten ein, wobei sich das Gemisch unter Erwärmung trübt. Nach dem Erkalten wird mit viel Wasser verdünnt, worauf sich ein krystallinischer Körper ausscheidet. Dieses Kondensationsprodukt ist annähernd rein. Die Ausbeute beträgt 70% der Theorie. Der 1-Phenyl-5-imino-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäureäthylester krystallisiert aus Alkohol in feinen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 122°.

Er löst sich in Alkohol, Benzol und Aether und als schwache

Base auch in starker Salzsäure. Unlöslich in Wasser, ferner unlöslich in Natronlauge.

Analyse: 0,1577 g Substanz: 0,3295 g CO_2, 0,0740 g H_2O
0,1529 g „ 33 ccm N (18°, 734 mm).

$C_{11}H_{12}N_4O_2$.

Ber. C 56,9 — H 5,2 — N 24,1 Gef. C 56,9 — H 5,2 — N 24,1.

Chlorhydrat ist nicht herzustellen; denn der Phenyliminotriazolcarbonsäureaethylester scheidet sich nach dem Aufkochen mit konz. Salzsäure bis zur Lösung beim Erkalten wieder unverändert aus in schönen würfelförmigen Krystallen.

Verseifung des 1-Phenyl-5-imino-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäureaethylester.

31 g Phenyliminotriazolcarbonsäureäthylester werden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler in absolutem Alkohol gelöst und der Lösung eine alkoholische Lösung von 7,5 g Kaliumhydroxyd zugesetzt, worauf sofort silberglänzende blättrige Krystalle sich auszuscheiden beginnen.

Nach halbstündigem Kochen ist die ganze Lösung zu einem Krystallbrei verwandelt. Die Krystalle werden nach dem Erkalten abgesaugt, in warmem Wasser gelöst und aus dieser Salzlösung die Säure abgeschieden durch Ansäuern mit Salzsäure.

Die 1-Phenyl-5-imino-1,2,3-triazol-4-carbonsäure krystallisiert aus viel Alkohol in kleinen weissen Kryställchen, welche bei 142° schmelzen.

Sie ist schwer löslich in Benzol, Ligroin und Wasser, reichlicher in heissem Alkohol.

Analyse: 0,1369 g Substanz: 0,2660 g CO_2, 0,0505 g H_2O
0,1232 g „ 30,6 ccm N (12°, 738 mm).

$C_9H_8N_4O_2$.

Ber. C 52,9 — H 3,9 — N 27,5. Gef. C 52,9 — H 4,0 — N 27,5.

Das Kaliumsalz wird bei der Verseifung des Phenyliminotriazolcarbonsäureäthylesters gebildet. Es krystallisiert aus sehr verdünntem Alkohol in asbestähnlichen Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Schmelzpunkt: 208°.

Analyse: 0,4276 g Substanz: 0,1538 g K_2SO_4.

$C_9H_7N_4O_2K$.

Ber. K 16,1. Gef. K. 16,1.

Abspaltung der Carboxylgruppe aus der 1-Phenyl-5-imino-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäure.

Die Säure wird in kleinen Portionen im Oelbade einige Grade

über den Schmelzpunkt erhitzt, wobei Gasentwicklung eintritt. Die Schmelze stellt eine braune schmierige, stark nach Isonitril riechende Masse dar: die einzelnen Portionen werden in Alkohol gelöst und zusammen verarbeitet. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser übergossen und durch Einleiten von Wasserdampf zum Kochen erhitzt. Dabei geht fast alles in Lösung und es hinterbleibt nur eine schwarze, an der Glaswandung haftende Schmiere. Von dieser wird sofort abfiltriert und aus dem etwas braun gefärbten Filtrat scheiden sich beim Erkalten noch etwas unreine Krystalle aus. Die Ausbeute beträgt etwa 74% der Theorie.

Der Körper wird durch 1—2maliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser rein erhalten.

Das 1-Phenyl-5-imino-1, 2, 3-triazol bildet weisse blättrige Krystalle, welche bei 139° schmelzen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, ausserdem ist es löslich in Benzol und Aether, fast unlöslich in Ligroin. Auch ist es in verdünnter Salzsäure, sowie in verdünnter Natronlauge und in Sodalösung löslich.

Analyse: 0,1336 g Substanz: 0,2940 g CO_2, 0,0625 g H_2O.
0,1750 g „ 56,3 ccm N (24°, 738 mm).

$C_8H_8N_4$.

Ber. C 60,0 — H 5,0 — N 35,0 Gef. C 60,0 — H 5,1 — N 35,0.

Chlorhydrat, $C_6H_5(N_3C_2H_2)NH.HCl$, entsteht durch Erhitzen der Substanz mit wenig konz. Salzsäure bis zur Lösung. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei, welcher über Natronkalk getrocknet wird. Es stellt ein weisses Pulver dar, welches schon in sehr verdünnter Salzsäure, ferner leicht in Alkohol löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 127°.

Analyse: 0,1415 g Substanz: 35,4 ccm N (12°, 730 mm)
0,1765 g „ 0,1316 g AgCl.

$C_8H_9N_4Cl$.

Ber. N 28,5 — Cl 18,1. Gef. N 28,5 — Cl 18,1.

Acetylverbindung, $C_6H_5(N_3C_2H_2)N.CO.CH_3$, wird durch Kochen der Substanz mit Essigsäureanhydrid erhalten. Die klare Lösung erstarrt beim Erkalten. Die entstandene Verbindung krystallisiert aus Eisessig in kleinen weissen, bei 134° schmelzenden Kryställchen.

Analyse: 0,1390 g Substanz: 34,8 ccm N (19°, 730 mm).

$C_{10}H_{10}N_4O$.

Ber. N 27,7. Gef. N 27,6.

Benzoylverbindung, $C_6H_5(N_3C_2H_2)$: $N—COC_6H_5$. Die-

selbe kann nur bei 0° hergestellt werden, da bei gewöhnlicher Temperatur unter starkem Aufschäumen und heftiger Selbsterwärmung Zersetzung stattfindet.

Einer Lösung von 1,6 g Phenyliminotriazol in wenig wasserfreiem Pyridin werden unter stetiger Eiskühlung tropfenweise 1,4 g Benzoylchlorid zugesetzt, worauf das Gemisch zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird mit Eis und Wasser digeriert und die gelben Krystalle werden abgesaugt und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert.

Die Benzoylverbindung stellt gelbe Nädelchen dar, bei 114° schmelzend, leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Ligroin; ferner unlöslich in Natronlauge.

Analyse: 0,0818 g Substanz: 15,8 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{15}H_{12}N_4O$.

Ber. N 21,2. Gef. N 21,2.

Benzolsulfoverbindung kann nicht dargestellt werden, da bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf die Substanz schon bei — 15° Zersetzung (lebhaftes Aufschäumen) eintritt.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf 1-Phenyl-5-imino-1, 2,-3triazol.

Eine in Eis stehende Lösung von 5 g Phenyliminotriazol in verdünnter Salzsäure wird langsam mit einer wässerigen Lösung von 2,3 g Natriumnitrit versetzt. Dabei entsteht gleich bei Beginn des Eintragens der Natriumnitritlösung ein bräunlicher Niederschlag unter gleichzeitigem Auftreten eines starken Isonitrilgeruches. Der abgesaugte Niederschlag riecht selbst nach dem Trocknen noch stark nach Isonitril. Das erhaltene Produkt kann seiner Zersetzbarkeit wegen nur durch Auflösen in Alkohol ohne Erwärmen und Ausfällen durch Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt werden. Es bildet hellbraune Kryställchen vom Schmelzpunkt 115 bis 116°.

Analyse: 0,1557 g Substanz: 0,2905 g CO_2, 0,0529 g H_2O
0,1025 g „ 34,4 ccm N (24°, 736 mm)

$C_8H_7N_5O$.

Ber. C 50,8 — H 3,7 — N 37,0 Gef. C 50,8 — H 3,7 — N 36,4.

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Natriumamalgam wird aus dieser Verbindung wieder das ursprüngliche 1-Phenyl-5-imino-1, 2, 3-triazol erhalten.

Kondensation von Diazobenzolimid mit cyanessigsaurem Methyl.

Die Arbeitsmethode und die Isolierung des Kondensationsproduktes ist gleich der des bereits beschriebenen Aethylesters. Der in einer Ausbeute von 65% der Theorie erhaltene 1-Phenyl-5-imino-1,2,3-triazol-4-carbonsäuremethylester ist nahezu rein. Er krystallisiert aus Methylalkohol in weissen Nädelchen, welche bei 171° schmelzen. Er ist löslich in Methylalkohol und Benzol, sehr schwer in heissem Wasser, unlöslich in Aether und Ligroin. Ferner löslich in starker Salzsäure, unlöslich in Natronlauge.

Analyse: 0,1635 g Substanz: 0,3290 g CO_2, 0,0691 g H_2O
0,2125 g „ 49,8 ccm N (19°, 726mm)
$C_{10}H_{10}N_4O_2$.
Ber. C 55,0 — H 4,6 — N 25,7 Gef. C 54,9 — H 4,6 — N 25,7.

Umlagerung des 1-Phenyl-5-imino-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylester in den 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1,2,3-triazolmonoäthylester.

Dieser letztere Ester entsteht als Nebenprodukt bei der Kondensation von Diazobenzolimid mit cyanessigsaurem Aethyl, wenn die dabei stattfindende Selbsterwärmung nicht durch Kühlen gemildert wird. Er wird erhalten aus dem Filtrat vom Phenyliminotriazolcarbonsäureäthylester, woraus er durch Ansäuern mit Salzsäure abgeschieden wird.

Er wird aus dem letztgenannten Ester umgelagert auf folgende Weise: 23 g Phenyliminotriazolcarbonsäureäthylester werden mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol zwei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, worauf völlige Lösung entsteht. Aus dieser wird das Umlagerungsprodukt durch Ansäuern mit Salzsäure in weissen Flocken gefällt. Die Umlagerung erfolgt quantitativ.

Der 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1,2,3-triazolmonoäthylester krystallisiert in feinen weissen asbestähnlichen Nadeln. Er schmilzt unter Sinterung bei 116°—117°, wenn man ihn in auf 115° erhitzte Schwefelsäure eintaucht und rasch erhitzt, während der Phenyliminotriazolcarbonsäureäthylester auch bei dieser Methode bei 122° schmilzt.

Er ist zum Unterschiede von letztgenanntem Ester in verdünnter Natronlauge und in Sodalösung löslich. Ferner löst er sich in starker Salzsäure, leicht in Alkohol, schwieriger in Aether und

Benzol, sehr schwer in heissem Wasser. In Ligroin ist er unlöslich.

Titration: verdünnt alkoholische Lösung — Phenolphtaleïn als Indikator.

0,2160 g Substanz verbrauchen: 9,3 ccm $^1/_{10}$N . KOH
berechnet: 9,3 „ „ „

Analyse: 0,1642 g Substanz: 0,3414 g CO_2, 0,0804 g H_2O
0,1107 g „ 23,8 ccm N (18°, 732 mm)

$C_{11}H_{12}N_4O_2$.

Ber. C 56,9 — H 5,2 — N 24,1 Gef. C 56,7 — H 5,4 — N 23,9.

Chlorhydrat ist nicht zu erhalten; denn der Ester scheidet sich nach dem Aufkochen mit konz. Salzsäure bis zur Lösung beim Erkalten wieder unverändert aus.

Acetylverbindung, $C_6H_5(N_3C_2)NH . C\begin{matrix}O . COCH_3\\OC_2H_5\end{matrix}$.

Dieselbe wird hergestellt durch Kochen des Esters mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid bis zur Lösung, welche dann beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig in grünlichweissen Krystallen, welche bei 90° schmelzen. Sie ist wenig beständig und wird schon durch Kochen mit Sodalösung verseift, wobei klare Lösung entsteht. Aus dieser scheidet Salzsäure den Phenyliminodioxymethylentriazolmonoäthylester aus, welcher als solcher durch seinen Schmelzpunkt und durch sein Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel identifiziert wird.

Analyse: 0,0852 g Substanz: 14,6 ccm N (3°, 730 mm)

$C_{13}H_{14}O_5N_4$.

Ber. N 20,4 Gef. N 20,3.

Dieselbe Acetylverbindung entsteht auch beim Kochen von Phenyliminotriazolcarbonsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid. Dieselbe schmilzt ebenfalls bei 90° und wird durch Kochen mit Sodalösung verseift, wobei klare Lösung entsteht. Aus dieser wird beim Ansäuern mit Salzsäure der Phenyliminodioxymethylentriazolmonoäthylester ausgefällt, welcher als solcher in der bereits angegebenen Weise identifiziert wird.

Analyse: 0,1977 g Substanz: 0,4121 g CO_2, 0,0912 g H_2O
0,0551 g „ 10,2 ccm N (16°, 720 mm)

$C_{13}H_{14}O_5N_4$.

Ber. C 56,9 — H 5,1 — N 20,4 Gef. C 56,8 — H 5,1 — N 20,4.

Benzoylverbindung, $C_6H_5(N_3C_2)NHC\begin{matrix}O.CO.C_6H_5\\OC_2H_5.\end{matrix}$

Einer auf 0° abgekühlten Lösung von 2,3 g des Phenyliminodioxymethylentriazolmonoäthylester in 8 g wasserfreiem Pyridin werden unter ständiger Eiskühlung tropfenweise 1,4 g Benzoylchlorid zugesetzt. Das Gemisch erstarrt zu einem gelben Krystallbrei. Nach einigem Stehen wird mit Eiswasser verdünnt und der gelbe Körper dann abgesaugt. Aus einer Mischung von Benzol und Ligroin krystallisiert diese Benzoylverbindung in gelben spiessförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 118°.

Sie ist leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Natronlauge.

Analyse: 0,1696 g Substanz: 25,4 ccm N (15°, 724 mm).

$C_{18}H_{16}O_3N_4$.

Ber. N 16,7. Gef. N 16,7.

Benzolsulfoverbindung, $C_6H_5(N_3C_2)NHC\begin{matrix}O.SO_2.C_6H_5\\O.C_2H_5.\end{matrix}$

Zu einer Lösung von 2,3 g des Esters in wenig wasserfreiem Pyridin werden 2,6 g Benzolsulfochlorid gegeben. Die Lösung erwärmt sich sofort und erstarrt zu einem Krystallbrei. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und die gelben Kryställchen werden abgesaugt und nach dem Trocknen aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Es sind gelbe, in Benzol leicht lösliche, in Alkohol, Aether und Ligroin, ebenso in Natronlauge unlösliche Kryställchen, welche bei 186° schmelzen.

Analyse: 0,1559 g Substanz: 21,4 ccm N (16°, 720 mm).

$C_{17}H_{16}O_4N_4S$.

Ber. N 15,1. Gef. N 15,1.

Verseifungsversuche.

I. Eine alkoholische Lösung des Esters wird mit einer etwas mehr als ein Molekül enthaltenden alkoholischen Kaliumhydroxydlösung 1 Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Aus der nach dem Erkalten mit Wasser verdünnten klaren Lösung wird durch Salzsäure der unveränderte Ester wieder ausgefällt und als solcher durch den Schmelzpunkt, sein Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel und ausserdem durch eine Stickstoffanalyse identifiziert.

Analyse: 0,0938 g Substanz: 21 ccm N (25°, 736 mm).

$C_{11}H_{12}N_4O_2$.

Ber. N. 24,1. Gef. N. 24,1.

II. Der Ester wird 3 Stunden lang mit 20%iger Salzsäure gekocht, die klare Lösung dann mit Wasser verdünnt, was keine Ausscheidung bewirkt. Die Lösung wird nun eingedampft und der Verdampfungsrückstand wird als salzsaures Anilin in der gewöhnlichen Weise identifiziert.

Es tritt also bei diesem Versuche völlige Ringspaltung ein.

Umlagerung des 1-Phenyl-5-imino-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäuremethylester in den 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1, 2, 3-triazolmonomethylester.

9 g Phenyliminotriazolcarbonsäuremethylester werden mit einer molekularen Menge Natriummethylatlösung 4 Stunden lang gekocht und das Umlagerungsprodukt in der beim Aethylester angegebenen Weise isoliert. Die Ausbeute beträgt 4.2 g, also annähernd 47% Ein kleiner Teil wird zersetzt, das übrige ist unveränderter Phenyliminotriazolcarbonsäuremethylester.

Der erhaltene Phenyliminodioxymethylentriazolmonomethylester krystallisiert aus Methylalkohol in feinen weichen Nadelbüscheln. Er löst sich in verdünnter Natronlauge, Sodalösung, starker Salzsäure, ist leicht löslich in Benzol und Methylalkohol, sehr schwer in heissem Wasser und unlöslich in Aether und Ligroin.

Er schmilzt bei 150°, wird dann wieder fest und schmilzt zum zweitenmale bei 171°.

Titration: — verdünnt alkoholische Lösung — Phenolphtaleïn als Indikator.

0,2443 g Substanz verbrauchen 11,2 ccm $^1/_{10}$ N. KOH
berechnet 11,2 „ „ „ „

Analyse: 0,0996 g Substanz: 0.2009 g CO_2, 0,0426 g H_2O.
0,0861 g „ : 20 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{10}H_{10}N_4O_2$.

Ber. C 55,0 — H 4,6 — N 25,7. Gef. C 55,0 — H 4,7 — N 25,7.

Acetylverbindung, $C_6H_5(N_3C_2)NH.C\begin{matrix}O.CO.CH_3\\OCH_3\end{matrix}$.

Wird erhalten durch Kochen des Esters mit Essigsäureanhydrid bis zur Lösung und Umkrystallisieren des nach dem Erkalten der Lösung entstandenen Krystallbreies aus Eisessig. Es sind gelbe Kryställchen vom Schmelzpunkt 155°. Die Verbindung wird durch Kochen mit Sodalösung verseift, wobei klare Lösung entsteht. Beim

Ansäuern dieser Lösung mit Salzsäure fällt der Phenyliminodioxymethylentriazolmonomethylester aus, welcher als solcher in der bekannten Weise identifiziert wird.

Analyse: 0,1542 g Substanz: 29 ccm N (13°, 738 mm).

$C_{12}H_{12}O_3N_4$.

Ber. N 21,5. Gef. N 21,5.

Durch analoge Behandlung des Phenyliminotriazolcarbonsäuremethylester mit Essigsäureanhydrid wird eine Verbindung erhalten, welche sich in jeder Beziehung als identisch erweist mit der aus Phenyliminodioxymethylentriazolmonomethylester dargestellten. Dieselbe liefert ebenfalls beim Verseifen mit Sodalösung eine klare Lösung. Aus dieser fällt Salzsäure einen Körper aus, welcher durch seinen Schmelzpunkt und sein Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel als Phenyliminodioxymethylentriazolmonomethylester identifiziert wird.

Analyse dieser 2. Acetylverbindung:

0,1335 g Substanz: 25,6 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{12}H_{12}O_3N_4$.

Ber. N 21,5. Gef. N 21,4.

Benzolsulfoverbindung, $C_6H_5(N_3C_2)NHC\begin{matrix}O.SO_2.C_6H_5\\O.CH_3\end{matrix}$.

1,3 g des Esters werden in wenig wasserfreiem Pyridin gelöst und der Lösung 1,4 g Benzolsulfochlorid zugesetzt. Das Gemisch erwärmt sich und erstarrt zu einem Krystallbrei. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und die gelben Krystalle werden abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert.

Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol, Aether und Ligroin, unlöslich in Natronlauge. Schmelzpunkt: 186,5°.

Analyse: 0,1360 g Substanz: 19 ccm N (15°, 720 mm).

$C_{16}H_{14}O_4N_4$.

Ber. N 15,6. Gef. N 15,5.

Der Phenyliminotriazolcarbonsäuremethylester liefert bei der Behandlung mit Benzolsulfochlorid eine Benzolsulfoverbindung, welche mit der des Phenyliminodioxymethylentriazolmonomethylester identisch ist. Dieselbe entsteht auf folgende Weise:

2,1 g Phenyliminotriazolcarbonsäuremethylester werden in 5 g wasserfreies Pyridin gebracht, dann werden 2,6 g Benzolsulfochlorid zugegeben, worauf mässige Erwärmung eintritt. Hierauf wird zur völligen Lösung gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit

Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedenen gelben Krystalle werden abgesaugt, getrocknet und dann aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisiert.

Analyse: 0,1415 g Substanz: 19,8 ccm N (13°, 716 mm).

$C_{10}H_{14}O_4N_4$.

Ber. N 15,6. Gef. N 15,6.

Umlagerung des 1-Phenyl-5-imino-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylester in den 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1,2,3-triazolmonoäthylester.

1 g des Esters wird mit 50 ccm absolutem Alkohol im geschlossenen Rohre 3 Stunden lang auf 160 -180° erhitzt. Die gelb gefärbte Lösung wird nach teilweisem Abdampfen des Alkohols mit viel Wasser verdünnt, der ausgeschiedene weisse flockige Körper dann abgesaugt und getrocknet. Durch Schmelzpunkt und Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel, besonders durch seine Löslichkeit in verdünnter Natronlauge und in Sodalösung als 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1,2,3-triazolmonoäthylester identifiziert.

Die Umlagerung ist eine quantitative.

Umlagerung des 1-Phenyl-5-imino-1,2,3-triazol-4-carbonsäuremethylester in den 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1,2,3-triazolmonomethylester.

1 g des Esters wird mit 50 ccm absolutem Alkohol 3 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 160—180° erhitzt und dann die gelb gefärbte Lösung nach teilweisem Abdampfen des Alkohols mit Wasser verdünnt. Der dabei ausgeschiedene weisse flockige Körper wird nach dem Absaugen und Trocknen durch seinen Schmelzpunkt und sein Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel, besonders durch seine Löslichkeit in verdünnter Natronlauge und in Sodalösung als 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1,2,3-triazolmonomethylester identifiziert.

Die Umlagerung geht quantitativ vor sich.

Umlagerung des 1-Phenyl-5-imino-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylester in den 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1,2,3-triazolmonoäthylester.

3 g des Esters werden in kleinen Portionen (0,5 g) in Paraffin, welches auf 125° erhitzt ist, geschmolzen. Die farblose feste Schmelze wird aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 1,6 g. Diese Menge

wird nun mit verdünnter Natronlauge digeriert und der unlösliche Teil abgesaugt und getrocknet. Unverändert bleiben 0,55 g, also 34%.

Aus dem Filtrat wird das Umlagerungsprodukt mit Salzsäure ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Es beträgt 0,65 g, also 40%. Ein Teil und zwar 26% haben sich bei dieser Umlagerungsmethode zersetzt, d. h. durch die Behandlung mit Natronlauge.

Umlagerung des 1-Phenyl-5-imino-1,2,3-triazol-4-carbonsäuremethylester in den 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1,2,3-triazolmonomethylester.

3 g des Esters werden in kleinen Portionen im Paraffinbad geschmolzen, die Schmelze wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen 0,4 g Substanz werden mit verdünnter Natronlauge digeriert. Ungelöst bleiben 0,32 g, also 80%. Das aus dem alkalischen Filtrat vom unveränderten Ester erhaltene Umlagerungsprodukt beträgt 0,03 g, also 7,5%, während 12,5% durch die Behandlung mit der Natronlauge zersetzt werden.

Umlagerung des 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1,2,3-triazolmonoäthylester in den 1-Phenyl-5-imino-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylester.

4 g des Esters werden in kleinen Portionen im Paraffinbad geschmolzen, die braune Schmelze wird dann aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen 1,7 g Substanz werden mit verdünnter Natronlauge digeriert. Ungelöst bleiben 0,6 g, somit 0,6 g = 35% Umlagerungsprodukt. Aus dem Filtrat werden 0,9 g des unveränderten Esters, also 53%, wieder erhalten. 12% werden hiemit durch die Natronlauge zersetzt.

Umlagerung des 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1, 2, 3-triazolmonomethylester in den 1-Phenyl-5-imino-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäuremethylester.

Der Ester wird in kleinen Portionen im Paraffinbad geschmolzen. Die durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol aus der braunen Schmelze erhaltenen nadelförmigen Krystalle werden mit verdünnter Natronlauge digeriert. Sie sind darin völlig unlöslich, denn aus dem Filtrat findet nach dem Ansäuern mit Salzsäure keine Ausscheidung statt. Die Krystalle werden durch Schmelzpunkt und Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel (bes. Natronlauge und Sodalösung)

als 1-Phenyl-5imino-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäuremethylester identifiziert.

Umlagerungsversuch mit 1-Phenyl-5-imino-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäureaethylester.

Der Ester wird mit der 10fachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure in verschlossenem Gefäss 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wird die Lösung auf Eis gegossen, worauf sich ein Körper ausscheidet, welcher durch seinen Schmelzpunkt und völlige Unlöslichkeit in verdünnter Natronlauge als unverändertes Ausgangsmaterial identifiziert wird.

Ein ebensolcher Versuch mit dem Phenyliminotriazolcarbonsäuremethylester führt zu demselben negativen Resultat.

Umlagerungsversuch mit 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1, 2, 3-triazolmonoaethylester.

1 g des Esters wird mit 10 g konz. Schwefelsäure 3 Stunden lang in verschlossenem Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann die Lösung auf Eis gegossen. Der ausgeschiedene weisse flockige Körper wird durch seinen Schmelzpunkt und durch völlige Löslichkeit in verdünnter Natronlauge als unverändertes Ausgangsmaterial identifiziert.

Derselbe Versuch führt mit dem betreffenden Methylester zu demselben negativen Resultat.

Methylierungsversuch mit 1-Phenyl-5-imino-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäureaethylester.

3,4 g des Esters werden mit einer Lösung von 0,34 g Natrium in Methylalkohol und 2,1 g Methyljodid im geschlossenen Rohre 5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und getrocknet. Bei Digestion mit verdünnter Natronlauge geht ein Teil in Lösung, jedoch nur wenig. Diese Substanz wird in bekannter Weise als Phenyliminodioxymethylentriazolmonomethylester identifiziert. Der unlösliche Teil ist Phenyliminotriazolcarbonsäuremethylester, was aus dem Schmelzpunkt und dem Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel, besonders aus der Unlöslichkeit in Aether, ersichtlich ist.

Methylierungsversuch mit 1-Phenyl-5-imino-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäuremethylester.

3,2 g des Esters werden mit der molekularen Menge Natriummethylatlösung und 2,1 g Methyljodid 5 Stunden lang im geschlossenen Rohre im Wasserbade erhitzt. Die aus der erkalteten Lösung ausgeschiedenen Krystalle werden nach dem Trocknen mit verdünnter Natronlauge digeriert. Ein geringer Teil ist in Natronlauge löslich; er wird in der schon mehrfach beschriebenen Weise als Phenyliminodioxymethylentriazolmonomethylester identifiziert. Der unlösliche Teil erweist sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

Methylierung des 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1, 2, 3-triazolmonoäthylester.

3,4 g des Esters werden mit 2,1 g Methyljodid und einer methylalkoholischen Lösung von 0,34 g Natrium im geschlossenen Rohre 5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse Kryställchen aus. Aus einer Mischung von Benzol und Ligroin krystallisiert das Reaktionsprodukt in schönen Nadelbüscheln. Schmilzt unter vorheriger Sinterung bei 97°.

Der 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1, 2, 3-triazolmethyläthylester ist leicht löslich in Benzol, Aether und Methylalkohol, sehr schwer löslich in Ligroin. Unlöslich in Natronlauge.

Analyse: 0,1562 g Substanz: 0,3365 g CO_2, 0,0809 g H_2O
0,1177 g „ 24,2 ccm N (17°, 726 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N_4$.

Ber. C 58,5 — H 5,7 — N 22,8. Gef. C 58,7 — H 5,7 — N 22,8.

Aethylierung des 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1, 2, 3-triazolmonomethylester.

2,2 g des Esters werden mit einer Lösung von 0,23 g Natrium in Aethylalkohol und 1,5 g Aethyljodid 5 Stunden lang im geschlossenen Rohre im Wasserbade erhitzt. Das beim Erkalten der Lösung ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird durch Schmelzpunkt und Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel als 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1, 2, 3-triazolmethyläthylester identifiziert.

Verseifung des 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1, 2, 3-triazolmethyläthylester.

Einer äthylalkoholischen Lösung von 1,2 g des Esters wird eine äthylalkoholische Lösung von 0,7 g Kaliumhydroxyd zugefügt und

das Ganze 1 Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Die nach dem Verdünnen mit Wasser noch klare Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und der nun ausgeschiedene flokkige Körper wird abgesaugt und getrocknet. Er ist in verdünnter Natronlauge und Sodalösung löslich; ferner leicht löslich in Methylalkohol und Benzol, unlöslich in Aether und Ligroin. Das durch Schmelzen desselben erhaltene Produkt ist unlöslich in Natronlauge: er lässt sich also auch umlagern. Alle diese Eigenschaften identifizieren den Körper als 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1, 2, 3-triazolmonomethylester, was auch die Analyse bestätigt.

Analyse: 0,1411 g Substanz: 0,2854 g CO_2, 0,0608 g H_2O
0,1246 g „ 29,2 ccm N (21°, 732 mm).

$C_{10}H_{10}N_4O_2$.

Ber. C 55,0 — H 4,6 — N 25,7. Gef. C 55,1 — H 4,7 — N 25,7.

Kondensationsversuch von 1-Phenyl-5-imino-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäureäthylester mit Phenylcyanat.

3,4 g des Esters werden in einem Reagensglas mit 2.3 g Phenylcyanat eingeschlossen und 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es tritt keine Reaktion ein und der von dem Phenylcyanat gereinigte Körper wird durch Schmelzpunkt etc. als unveränderter Phenyliminotrialzolcarbonsäureäthylester indentifiziert.

Kondensation von 1-Phenyl-5-imino-1, 2, 3-triazol mit Phenylcyanat.

2,1 g Phenyliminotriazol werden in einem Reagensglas mit 1,6 g Phenylcyanat übergossen, worauf sofort die Mischung sich stark erwärmt. Nun wird noch 1 Tag im zugeschmolzenen Reagensglas stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wird jetzt zur Entfernung unveränderter Substanz mit Alkohol digeriert.

Das Kondensationsprodukt ist unlöslich in verdünnter Natronlauge, ferner unlöslich in Aether, Chloroform, Ligroin und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Aceton.

Durch Kochen mit Wasser wird der Körper nicht verändert.

Aus Aceton krystallisiert er in kleinen weissen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 180° liegt.

Analyse: 0,1194 g Substanz: 0,2830 g CO_2, 0,0504 g H_2O
0,1114 g „ 26 ccm N (24°, 728 mm).

$C_{15}H_{13}ON_5$.

Ber. C 64,5 — H 4,6 — N 25,1. Gef. C 64,7 — H 4,6 — N 25,0.

Kondensation von 1-Phenyl-5-imino-4-dioxymethylen-1, 2, 3-triazolmonoäthylester mit Phenylcyanat.

3,4 g des Esters werden mit 2,3 g Phenylcyanat im Reagensglas eingeschlossen. Es tritt sofort Erwärmung ein und das Gemisch färbt sich gelb. Nach 1tägigem Stehen wird das fest gewordene Produkt von Spuren anhaftenden Phenylcyanats durch Digerieren mit Alkohol und von unverändertem Ester ausserdem noch durch Digerieren mit Sodalösung befreit.

Bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol gelöst fällt der Körper durch tropfenweisen Zusatz von Ligroin in mikroskopisch kleinen gelblichen Kryställchen heraus.

Er sintert bei 102° zusammen und schmilzt bei 105—106°.

In verdünnter Natronlauge ist er unlöslich, löst sich aber nach einigem Stehen infolge eingetretener Spaltung. Durch Kochen mit Wasser wird er sofort gespalten.

Er ist leicht löslich in Benzol und Aether, schwieriger in Alkohol, sehr schwer löst er sich in Ligroin. Durch alkoholische Kaliumhydroxydlösung wird die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur momentan verseift und man erhält durch Ansäuern der alkalischen Lösung den Phenyliminodioxymethylentriazolmonoäthylester wieder, welcher als solcher in der gewöhnlichen Weise identifiziert wird.

Analyse: 0,1012 g Substanz: 0,2283 g CO_2, 0,0441 g H_2O
0,0861 g „ 16 ccm N (24°, 728 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N_5$.

Ber. C 61,6 — H 4,8 — N 19,9. Gef. C 61,5 — H 4,8 — N 19,9.